

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jun 29, 1985

DERWENT-ACC-NO: 1985-193850  
DERWENT-WEEK: 198532  
COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfg. transparent conducting oxide film - by electrolessly depositing metal on substrate and oxidising deposit

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

SUWA SEIKOSHA KK

CODE

SUWA

PRIORITY-DATA: 1983JP-0230073 (December 6, 1983)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>60121616</u> A	June 29, 1985	N/A	003	N/A

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP60121616A	December 6, 1983	1983JP-0230073	N/A

INT-CL (IPC): C23C 18/16; H01B 5/14; H01B 13/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP60121616A  
BASIC-ABSTRACT:

A metal (I) as precursor capable of forming a transparent conducting film is deposited on a substrate (II) by electroless plating and the deposited metal is oxidised.

(II) includes glass and ceramics. (I) is pref. Sn, In, Rh and Pb from stand points of conductivity and light transmittance as a transparent conducting film.

USE/ADVANTAGE - Enables the prodn. of a transparent conducting film which is produced at low cost, has stabilised properties and is a pin-holeless film of large size. The transparent conducting film obtd. is used as displays of liq. crystal panel, EC and EL and in watches and desk top computers as electrodes of solar cells and CCD.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MANUFACTURE TRANSPARENT CONDUCTING OXIDE FILM ELECTROLESS DEPOSIT  
METAL SUBSTRATE OXIDATION DEPOSIT

DERWENT-CLASS: L03 U11 X12

CPI-CODES: L03-A01A;

EPI-CODES: U11-C05C; U11-D01; X12-D02A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-084710

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-121616

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月29日

H 01 B 13/00  
C 23 C 18/16  
H 01 B 5/14

7037-5E  
7011-4K  
A-7227-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 透明導電膜の製造方法

⑯ 特 願 昭58-230073

⑰ 出 願 昭58(1983)12月6日

⑱ 発 明 者 宮 沢 要 諏訪市大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内  
⑲ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 最 上 務

明 細 書

発明の名称

透明導電膜の製造方法

特許請求の範囲

基板上に無電解メッキ法により透明導電膜になりうる前駆体としての金属を析出させ、該析出金属を酸化処理し透明導電膜を形成することを特徴とする透明導電膜の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は透明導電膜の製造方法に関するものであり、無電解メッキ法により透明導電膜を得る方法に関するものである。

透明導電膜は近年エレクトロニクスの発展により用途が拡大されており、特に液晶、EL、ED等のディスプレイ、太陽電池用電極に広く用いられている。又最近ではタッチスイッチ等の応用、センサーとしての応用もはかられつつある。

透明導電膜の製造方法は真空蒸着法、スパッタリング法、バイオンブレイティング法、OVD法、スプレー法、有機金属による加水分解、熱分解法がある。真空蒸着法、スパッタリング法、イオンブレイティング法は装置が高価でしかもランニングコストが高い。さらにピンホールが多く、ファインパターンをもった液晶パネル等に利用する時、歩留り低下の原因となっていた。又一定の抵抗値を安定的に得ることは非常に困難とされていた。又大面積を得ることは非常に困難であった。OVD法は安価な製造方法であるがピンホールが多く、又ソースの間隔からインジウム系透明導電膜を得ることは困難であり、スズ系の透明導電膜を得るにもつばら使用されているだけである。スプレー法はピンホールも多いが、生産性に著しく劣る。有機金属法は、安価な製造方法であるが、低抵抗化をはかることは困難であった。このように従来の透明導電膜製造方法は一長一短があり、新しい透明導電膜製造方法が待たれるところであった。

本発明はかかる背景から生まれたものであり、本発明の目的は、安価でしかも安定な物性を持ち、大型でピンホールレスの透明導電膜を得ることにある。

本発明に用いられる基板としては、ガラス、セラミック、単結晶、高分子フィルム、シリコンウエハー等であり、これらの基板はその使用目的により表面処理が施されていてもかまわない。例えば、液晶パネル用基板として用いられるソーダ系ガラス基板にはペンベクション処理として $810_2$ 等が $500 \sim 5000 \text{ \AA}$ コートされる。又本発明のように無電解メッキを該基板に施す場合には、メッキ密着性を向上させるうえでアルカリ処理、フッ化アンモン処理、フッ化水素アンモン処理、クロム硫酸混液処理等の化学処理、プラズマエッチ、コロナ処理等が施される場合もある。又メッキに先立ってPd, Ag, Au等の酸塩を含んだフリット（例えば奥野製薬製 $00P1630$ ）を基板に施きつけておいても良い。

本発明の透明導電膜になりうる前駆体としての

金属としては酸化する事により透明導電膜になりうる金属でかつ無電解メッキ析出金属に限られる。 $Sn, Sb, In, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ag$ 、白金族から選ばれた1種以上が用いられる。又これらの金属と共析しうる金属 $Cr, W, Mo$ 等も含まれる。これらの中で透明導電膜としての導電性、光透過率からして、 $Sn, In, Rh, Pd$ 等は特に優れている。

析出膜厚は $10 \text{ \AA} \sim 5000 \text{ \AA}$ で特に望ましくは $100 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ である。 $10 \text{ \AA}$ 以下だと面抵抗体に成り得ない。又 $5000 \text{ \AA}$ 以上だと光透過率が著しく低下し問題となる。

これらの金属を無電解メッキした後、析出金属を酸化する事により金属は酸化物となり光透過率が上昇し透明導電膜となる。酸化は、化学的（各種酸化剤）、陽極酸化、熱酸化等考えられるが、熱酸化が最も簡便で物性も安定して得られるので有利である。熱酸化条件は、析出させた金属の種類、厚みによって異なるが基板の耐える温度範囲が用いることができる。ガラス基板の

場合、 $Sn$ で $150^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、望ましくは $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、 $In$ で $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 、望ましくは $180^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 、 $Ni$ で $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、望ましくは $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、 $Rh$ で $250^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、望ましくは $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ である。これらの温度以下では酸化の進行速度が著しく遅く透明導電膜にならない。又これらの温度以上では基板の変形、析出金属の基板との密着性を損ねる。又酸化速度が早すぎて抵抗値を制御することが困難となる。

これらの金属の無電解メッキ法としては、 $Sn$ は雑誌「金属表面技術」Vol 55, No 8, P 17 ~ 21, 1982 等の方法により、インジウムについては同誌 Vol 55, No 5, P 20 ~ 24, 1982 等の方法により、 $Ni, Fe, Co$ , メッキは周知の次亜リン酸又はアミンボラン系還元剤による方法により、 $Rh$ は下付けとして $Ni-P$ 等を行ないこの析出した $Ni-P$ との $Rh$ 置換メッキ法により、 $Os$ はよく知られたホルマリン還元法により得られる。大別すると自己析出

型メッキ浴か置換型メッキ浴を用いると良い。

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例1

液晶パネル用基板として調整されたペンベクション膜付ソーダガラスを $10 \text{ H}$ ,  $10 \text{ H}$ 中で $60^\circ\text{C}$ 、10分間処理し表面の粗化を行なった。次に水洗、中和、水洗後 $0.5 \text{ g/L}$ の $SnO_2$ を $1 \text{ g/L}$   $H_2O_2$ を含む液に5分間浸漬した後水洗した。次に $1 \text{ g/L}$ の $PdO_2$ を含む $0.1 \text{ g/L}$   $H_2O_2$ 水溶液に5分間浸漬した後水洗した。次に無電解 $Sn$ メッキを金属表面技術 Vol 55, No 8, P 17 ~ 21, 1982 に準ずる方法で調整した。 $SnO_2$ :  $0.16 \text{ mol/L}$ ,  $HDTA$ :  $0.16 \text{ mol/L}$ , エトリロ三酢酸:  $0.25 \text{ mol/L}$ ,  $TiO_2$ :  $0.05 \text{ mol/L}$ , クエン酸:  $0.54 \text{ mol/L}$ ,  $pH=9$ のメッキ浴を用い、 $80^\circ\text{C}$ で5分間メッキを行なった。析出した $Sn$ の膜厚は皮膜測定器で測定したところ $480 \text{ \AA}$ であった。次に $450^\circ\text{C}$ で空気中15分間熱酸化した。面抵抗 $500 \Omega/\square$ 、光透過率 $85\%$ であ

った。これは液晶パネルとして十分に使用可能であつた。従来の真空法、ロッド法等で作成した透明導電膜コストの約 $\frac{1}{2}$ 以下で製造可能であつた。液晶パネルではしばしばガラス基板の両面に透明導電膜を作成し多層パネルとする場合があるが、本法は両面1度に透明導電膜が作成できるのでそのような仕様に対してはより効果のたかいものとなる。

#### 実施例 2

実施例 1 においてガラス基板上に同様の方法を用い前処理し、無電解クロメッキ（愛町化学製 ME-430）を約 500 Å 施した。次に酸換型 81 メッキである愛町化学製 ME-501 を用いてクロメッキを 81 で酸換した。次に 400℃ で 1 時間空気を酸化した。面抵抗 700 Ω/□、透過率 82 % であつた。液晶パネルとして十分使用可能であつた。製造コストは従来法の約 $\frac{1}{2}$ であつた。

以上実施例により本発明を説明したが、従来と全く異なつた透明導電膜の製造方法により透明導

特開昭 60-121616 (3)

電膜製造コストの大巾コストダウンが可能となつた。

本発明により得られた透明導電膜は、液晶パネル、EL、ED 等のディスプレイとして、又太陽電池、ROD 等の電極として時計、電卓等に用いられる。

以 上

出願人 株式会社藤紡精工舎  
代理人 弁理士 最上 務

BEST AVAILABLE COPY